11 Veröffentlichungsnummer:

0 046 301 A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81106408.8

(5) Int. Cl.3: C 04 B 33/18

2 Anmeldetag: 18.08.81

30 Priorität: 18.08.80 FR 8018318

71 Anmelder: Société COATEX, Société Anonyme, 35 Cours Aristide Briand, F-69300 Caluire (FR) Anmelder: Société Française des Betonites et Dérivés, 101 Boulevard Haussman, F-75008 Paris (FR)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.02.82 Patentblatt 82/8 ② Erfinder: Rousset, Jacky, Baneins, 01400 Chatilion sur Chalaronne (FR) Erfinder: Chavrier, Roger Pierre, 6, bd Luce Ste Anne, F-13008 Marsellie (FR)

Benannte Vertragsstaaten: BE DE NL

Vertreter: Reinhard, Kreutz & Skuhra, Leopoldstrasse 51, D-8000 München 40 (DE)

2 Zusatz für dünnflüssige Quellton- oder Quellton/Zement-Massen.

Zusatz für dünnflüssige Quellton- oder Quellton/ Zement-Massen zur Verringerung des Filtrats, Verringerung und Stabilisierung der Viskosität, Verzögerung der Erhärtung, Begrenzung des Ausschwitzens und der Sedimentation der festen Bestandteile, der aus einem alkalischen Polymerisat und/oder Copolymerisat von äthylenischen Säuren mit einem Molekulargewicht von 500 bis 20 000, vorzugsweise 1000 bis 6000 besteht. Der Zusatz findet insbesondere Anwendung im Bauingenieurwesen, im Hoch- und Tiefbau sowie bei Bohrungen.

- Die Erfindung betrifft einen Zusatz für dünnflüssige
 Quellton- oder Quellton/Zement-Massen, wie sie gewöhnlich im Bauingenieurwesen, im Hoch- und Tiefbau sowie
 in Bohrlöchern verwendet werden. Der Zusatz dient dazu, die Filtrate signifikant zu verringern, die Viskosität der Massen zu verringern und zu stabilisieren, die
 Sedimentation der festen Bestandteile zu begrenzen und
 die Erstarrung zu verzögern.
- Unter dünnflüssigen Quellton- und Quellton/Zement-Massen werden erfindungsgemäß in breitem Sinne Schlicker,
 Mörtel und plastische Betone verstanden, die gegebenenfalls im Gusisch mit den Grundmaterialien Quelltone enthalten, z.B. Bentonite, die mindestens 60 Gewichtsprozent Montmorillonit enthalten, oder bentonitische Tone,
 die z.B. 10 bis 60 Gewichtsprozent Montmorillonit enthalten, oder auch Tone auf Basis von Attapulgit, Sepiolit,
 Illit oder anderen Tonmineralien.
- Es ist seit langem bekannt, daß dünnflüssige Quellton/ 20 Zement-Massen bei der Anwendung im Bauingenieurwesen, im Hoch- und Tiefbau oder in Bohrlöchern verschiedene Nachteile haben, die im Zeit- und Produktverlust, sowie der schwierigen Handhabung auf der Baustelle begründet sind. Bei der Konstruktion von Dichtungswänden oder 25 -verschalungen, in wasserhaltigen, durchlässigen Böden, bei der Herstellung von armierten, vorfabrizierten Wänden, der Verfestigung und Abdichtung von Böden führt die Verwendung von dünnflüssigen Quellton/Zement-Massen oft 30 zu wesentlichen und hinderlichen Schwierigkeiten, z.B. einer Konsistenzänderung mit vorzeitiger Verdickung, die das Ergebnis eines Filtrationsphänomens durch die permeablen Böden oder auch das Ergebnis eines bedeutenden Masseverlustes durch Infiltration des der Arbeits-35 zone benachbarten Bodens ist.

- 7 Der Anwender auf der Baustelle kennt die genannten Nachteile und muß sich ihnen anpassen, da sie die Arbeitszeit und Arbeitskosten beeinflussen. Der Fachmann weiß z.B., daß er in sehr durchlässigen Böden, z.B. in Schwemmland, das bis zu dreifache Volumen der Baugrube an 5 Tonsuspension benötigt. Seit vielen Jahren wird deshalb nach Mitteln geforscht, die die Herstellung dünnflüssiger Quellton/Zement-Massen mit verbesserten Eigenschaften ermöglichen, z.B. wenig Filtraten, einer zeitlich konstanten niedrigen Viskosität, einer begrenzten Sedimen-10 tation der festen Bestandteile und einer verzögerten Erstarrung. Obwohl zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden sind, befaßt sich die einschlägige Literatur im wesentlichen nur mit Abbindeverzögerern. Als praktische 15 Maßnahme ist z.B. der Zusatz von Abbindeverzögerern zu Betonen beschrieben, üblicherweise als Lösungen in dem Anmachwasser für die Betone, mit dem Ziel einer Modifizierung der Hydratationsgeschwindigkeit der Zementbestandteile. So sind z.B. in der FR-PS 1 437 173 Zusam-20 mensetzungen beschrieben, die ein lösliches Sulfat und einen Abbindeverzögerer enthalten, z.B. eine Lignosulfon-, Glucon-, Adipin-, Tetrahydroxyadipin- oder Salicylsäure oder ein Salz dieser Säuren. In demselben Sinne und in Verfolgung des selben Zieles ist in der FR-PS 25 2 115 751 ein Abbindeverzögerer für hydraulische Bindemittel auf Basis von Klinker und/oder Hochofenschlacke beschrieben, der aus Polyphenolen besteht, die durch Extraktion von Tanninen des Catechintyps gewonnen wurden.
- Alle diese Zusätze erweisen sich als wirksam, wenn es sich darum handelt, das Abbinden eines hydraulischen Bindemittels zu verzögern oder es flüssiger zu machen, ohne seine mechanischen Eigenschaften zu beeinträchtigen, insbesondere bei technischen Anwendungen des hydraulischen Bindemittels, in denen es z.B. gepumpt oder von einer zentralen Produktionsstätte verteilt wird,

- beim Betonieren bei erhöhten Außentemperaturen, beim Betonieren von Anschlüssen, beim Spritzen von Dünnmörtel über große Distanz oder in großer Tiefe.
- Keiner dieser Zusätze ermöglicht jedoch bei der Anwendung in dünnflüssigen Quellton/Zement-Massen die seit langer Zeit angestrebte Optimierung der Grundeigenschaften, d.h. eine starke Verringerung der Filtrate, eine niedrige und zeitlich konstante Viskosität, eine begrenzte Sedimentation der festen Bestandteile und eine verzögerte Erstarrung. Als Ergebnis langer Untersuchungen auf diesem Gebiet wurde nun ein neuer Zusatz für dünnflüssige Quellten/Zement-Massen gefunden, der eine wesentli-

Der erfindungsgemäße Zusatz für dünnflüssige Massen auf Basis von Quelltonen oder Quelltonen und Zementen ist ein alkalisches Polymerisat und/oder Copolymerisat von äthylenischen Säuren mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 20 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, das in wäßrigen Medien löslich ist.

che Verringerung der geschilderten Nachteile ermöglicht.

Die äthylenischen Polymerisate und/oder Copolymerisate werden nach bekannten Verfahren durch radikalische Poly-25 merisation der äthylenischen Säuren in wäßrigem oder wäßrig-alkoholischem Milieu in Gegenwart von Polymerisationsreglern, z.B. organischen Verbindungen auf Basis von Hydroxylamin, und in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, z.B. Peroxiden oder Persalzen, wie Wasser-30 stoffperoxid oder Persulfaten, hergestellt. Die äthylenischen Polymerisate und/oder Copolymerisate werden im allgemeinen hergestellt ausgehend von äthylenischen Monomeren einzeln oder im Gemisch, z.B. von Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Malein-, Fumar- oder Methallylsul-35 fonsäure oder den Methyl-, Athyl-, Propyl-, Isopropyloder Butylestern dieser Säuren. Es hat sich gezeigt, daß

die Gegenwart dieser Ester selbst in geringer Menge die Eigenschaften des Zusatzes verbessert.

Im Falle der Herstellung der Polymerisate und/oder Co-5 polymerisate durch bekannte radikalische Polymerisation in wäßrig-alkoholischem Medium wird als Alkohol Methanol, Athanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol verwendet. Nach der radikalischen Polymerisation in Gegenwart bekannter Regulatoren und Initiatoren wird die 10 erhaltene wäßrige Lösung des Polymerisats mit einem geeigneten Mittel neutralisiert, z.B. Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Lithiumhydroxid oder einem primären, sekundären oder tertiären, aliphatischen oder cyclischen Amin, z.B. Mono-, Di- oder Triäthanolamin, Mono-, Di-15 oder Triäthylamin, Cyclohexylamin oder Methylcyclohexylamin.

Die neutralisierte wäßrige Lösung des Polymerisats kann als solche als Filtrat-verringernder Zusatz verwendet werden, jedoch kann man sie auch nach bekannten Methoden behandeln, um die wäßrige Phase abzutrennen und das neutralisierte äthylenische Polymerisat und/oder Copolymerisat in Form eines feinen Pulvers zu isolieren, das dann in dieser Erscheinungsform als filtratreduzierender Zusatz für dünnflüssige Quellton/Zement-Massen eingesetzt werden kann.

Im allgemeinen enthalten die Massen 5 bis 600, vorzugsweise 25 bis 400 kg/m³ Quelltone, 40 bis 2000, vorzugsweise 80 bis 400 kg/m³ Zement sowie gegebenenfalls Zuschläge verschiedenen Ursprungs und unterschiedlicher Größe.

30

Die in den Massen verwendeten Zemente sind gewöhnlich von bekannter Art, z.B. Schlackenzemente, die gegenüber aggressiven wäßrigen Medien resistent sind, z.B. gegenüber

l Sulfatlösungen oder Meerwasser.

Die Menge des den erfindungsgemäßen Quellton/Zement-Massen einverleibten Zusatzes beträgt 0,01 bis 10, vorzugs5 weise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent Trockenmasse, bezogen auf den vorhandenen Quellton.

Der erfindungsgemäße Zusatz kann den Quellton- oder Quellton/Zement-Massen auf verschiedene Weise einverleibt werden. Zunächst kann er dem Quellton in irgendeinem Stadium seiner Herstellung einverleibt werden, worauf man diesen Ton zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen verwen: . Er kann aber auch dem Anmachwasser für die Massen oder einem vorher hergestelltem Quelltongel zugesetzt werden. In diesem Fall wird der Zement zu dem Bentonitgel gegeben. Schließlich kann der Zusatz in die bereits hergestellte Quellton/Zement-Masse eingemischt werden.

20 Es wurde gefunden, daß der erfindungsgemäße Zusatz den Quellton/Zement-Massen außerordentlich verbesserte Fließfähigkeit, Stabilität, Homogenität, Handhabbarkeit sowie Kolmatierungseigenschaften bei verringerten Filtraten verleiht. Es ist vor allem überraschend, daß der erfindungsgemäße Zusatz innerhalb der genannten geringen Gewichtskonzentrationen bei ruhenden Massen praktisch kein Ausschwitzen, keine Entmischung der Zementteilchen, eine wesentlich verbesserte Fließfähigkeit, die niedrig und zeitlich stabil bleibt, sowie eine Reduktion der Filtrate von 60 bis 90 % nach der Norm API RP 13 B bewirkt.

Überraschenderweise wurde außerdem festgestellt, daß der erfindungsgemäße Zusatz die Eigenschaft hat, die mechanischen Eigenschaften der Massen nach ihrer Härtung sowie die Dichtungseigenschaften der mit Hilfe der Massen hergestellten Bauwerke zu verbessern, was auf die ausge-

zeichnete Homogenität zurückzuführen ist, die ihnen durch den Zusatz verliehen wird.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

5

20

Beispiel 1

Zusatz zu dünnflüssigen Bentonit/Zement-Massen untersucht, die steigende Mengen des Zusatzes von O bis
4 Gewichtsprozent als Handelsprodukt mit einem Trockengehalt von 40 %, bezogen auf Bentonit, enthalten. Der
Filtrat-reduzierende Zusatz ist erhalten worden durch
radikalische Polymerisation von Acrylsäure nach bekannten Methoden in Wasser/Isopropanol.

Die von Isopropanol befreite und mit Natriumhydroxid neutralisierte wäßrige Lösung des Acrylpolymerisats hat einen Trockengehalt von 40 % und eine Dichte von 1,3. Bei der Gelpermeationschromatographie wird ein mittleres Molekulargewicht des Polymerisats von 3000 ermittelt.

Hierauf stellt man eine Quellton/Zement-Masse her, indem man in ein 5-Liter-Becherglas 2000 g Wasser und 60 g 25 Bentonit (Bentonil C.W. 15, hergestellt aus einem Bentonit von der Insel Kimolos) bei 15°C einbringt und die erhaltene Suspension 5 Minuten mit einem Rayneri-Rührer, Jer eine zentripetale Turbine von 50 mm Durchmesser aufweist, mit 2200 U/min gerührt. Nach 1stündigem Stehenlas-30 sen des Bentonitgels gibt man den erfindungsgemäßen Zusatz in Form einer wäßrigen Lösung mit einem Trockengehalt von 40 % zu und rührt das Gemisch 2 Minuten. Schließlich versetzt man das 7 Minuten gerührte Bentonitgel mit 400 g Zement CLK 45, der aus 20 % Klinker und 35 80 % Schlacke besteht.

Die erhaltene Bentonit/Zement-Masse hat einen Zement (C)/Wasser (E)-Wert von 0,2.

Der erfindungsgemäße Zusatz wird den Bentonitgelen in 5 steigenden Konzentrationen von O bis 4 Gewichtsprozent, als 40prozentiges Produkt, bezogen auf Bentonit, zugesetzt. Hierbei dient der Versuch 1 als Vergleichsversuch, in dem die Bentonit/Zement-Masse keinen Zusatz enthält, während die Versuche 2 bis 5 die Erfindung erläu-10 tern. Die verschiedenen Bentonitgele werden vor und nach der Zugabe des erfindungsgemäßen Zusatzes und nach Zugabe des Zements verschiedenen Kontrollen unterworfen, z.B. hinsic lich der Marsh-Viskosität des Filtrats und des Kuchens API, des Ausschwitzens und der Erstarrungs-15 zeit, entsprechend einer Marsh-Viskosität von 1 Minute 30 Sekunden, wobei die Masse mit 400 bis 600 U/min langsam gerührt wird.

Die Messung der Marsh-Viskosität erfolgt in einer Vor-20 richtung gleichen Namens, die aus einem Kegel mit einem Fassungsvermögen von 1500 cm³ besteht, der in seinem unteren Teil einen Ansatzstutzen von 4,74 mm Durchmesser (3/16 Inch) und einen mit cm³-Skala versehenen Becher aufweist, der den Ansatzstutzen abschließt. Der Kegel 25 wird mit einer Suspension gefüllt, die vorher durch ein 10 Mesh-Maschensieb filtriert worden ist. Man bestimmt die Zeit, die zum Ausfließen von 946 cm³ (1/4 US Gallone) der Suspension erforderlich ist. Diese Zeit (ausgedrückt in Sekunden) wird als Marsh-Viskosität bezeichnet. Das 30 Filtrat und der Kuchen werden nach der US-Norm API Nr. RP 13 B bemessen. Das Schwitzwasser wird mit einem 1 Liter-Meßzylinder gemessen, in den eine dünnflüssige Bentonit/Zement-Masse eingebracht wird. Nach 4stündigem Ruhen mißt man die Verschiebung der Trennfläche zwischen 35 der Suspension und der wäßrigen Phase, wobei das Ausschwitzen den Prozentsatz des Volumens der wäßrigen Phase,

l bezogen auf das Anfangsvolumen der Masse, ausdrückt.

Alle mit den verschiedenen Bentonitgelen vor und nach der Zementzugabe nach den vorstehend genannten Methoden erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I genannt.

1													
_		Versuch 5	4		28,5	11,5		36	45	2,1	0	> 20	
5		Versuch 4	en ee		29	12	t CLK 45	37	<u>.</u>	2,5	0	10-12	
10		Versuch 3	& .	oin	30	13	200 g/Liter Zement	38	95	4,5	0	6-8	
15	H	Versuch 2	&¢ ∵ :	Bentonitgel allein	31	13,5	Zugabe von 200 g	41	135	6,5	. 0 .	. 6–7	
² 20	Tabelle	Versuch 1	<i>\$</i> °	Ben	33,5	14	nach Zug	43	195	6.		. 4-5	
25			š	-		-							
30			Erfindungsgemäßer Zusatz		kosität, s	.P.I., cm³		kosität, s	Filtrat A.P.I., cm ³	ke, mm	zen, %	Erstarrungszeit, h	
3 5			Erfindung		Marsh-Viskosität,	Filtrat A.P.I.,	•	Marsh-Viskosität,	Filtrat A	Kuchendicke, mm	Ausschwitzen,	Erstarrun	

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Zusatzes in steigender Menge wird somit eine beträchtliche Verringerung des Filtrats erzielt, wie die API-Messung zeigt. Bei Verwendung des Zusatzes in Quellton/Zement-Massen ist auch das Ausschwitzen praktisch null. Die Marsh-Viskosität wird nach Zugabe des erfindungsgemäßen Zusatzes auf einen Wert verringert, der die Arbeitsbedingungen wesentlich erleichtert. Auch die Erhärtungszeit wird wesentlich verlängert, so daß die Massen auf der Baustelle wesentlich leichter gehandhabt werden können.

Beispiel 2

Dieses Beispiel erläutert die allgemeine Wirkung des erfindungsgemäßen Zusatzes, unabhängig von der Art des verwendeten Quelltones. In diesem Fall wird der Quellton aus einem behandelten Bayerischen Bentonit (Bentonil C für Bohrlöcher) hergestellt. Der erfindungsgemäße Zusatz sowie die Verfahrensbedingungen und Kontrollmethoden entsprechen denen von Beispiel 1.

Wie in Beispiel 1 wird der erfindungsgemäße Zusatz mit steigenden Konzentrationen von 0 bis 4 Gewichtsprozent als Handelsprodukt mit einem Trockengehalt von 40 %, bezogen auf den Quellton, zugegeben. Versuch 6 stellt einen Vergleichsversuch dar, in dem kein Zusatz verwendet wird, während die Versuche 7 bis 10 die Erfindung erläutern. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

35	30	25	20	15	10	5	. 1
	: : : : : : : : : : : : : : : : : : : :	•:" •: •: •:	Tabelle II		·		
		· ·	Versuch 6	Versuch 7	Versuch 8 V	Versuch 9 V	Versuch 10
erfindungsgemäßer Zusatz	r Zusatz		* O	. &	2 %	ب چ	4 %
			Bentonitgel		allein (nach 24 h Ruhen)	len)	
Marsh-Viskosität,	ß		42	34	33	32	32
Filtrat API, cm ³			27	. 61	18	18	17
			nach Zugabe von	e von 200 g/	200 g/Liter Zement CLK	: CLK 45	
Marsh-Viskosität,	S		. 35	35	34	33	. 33
Filtrat API, cm ³ nach 30 min			. 155	82	. 78	72	70
Kuchendicke, mm			7,5	4	3	2,8	2,5
Ausschwitzen, %			2,5	1,5	1,0	0,8	0,5
Erstarrungszeit, h	h		4-5	7-8	9-10	15	25

Wie in Beispiel 1 ist eine wesentliche Verringerung des Filtrats und des Ausschwitzens sowie eine Verlängerung der Erstarrungszeit zu beobachten. Alle diese verbesserten Eigenschaften zeigen den günstigen Einfluß des erfindungs-5 gemäßen Zusatzes.

Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert die Wirkung des erfindungsgemä10 Ben Zusatzes, der unter den Acrylpolymerisaten und -copolymerisaten ausgewählt ist. Es werden drei Versuche durchgeführt, die mit 11 (Vergleich ohne Zusatz), 12 (mit
Natriumpolyacrylat als Zusatz) und 13 (mit einem Natriumsalz eines Acrylcopolymerisats als Zusatz) bezeichnet
15 sind.

Die verwendeten Quelltone sowie die Herstellungsbedingungen, die Anwendung und die Kontrollmethoden entsprechen denen von Beispiel 1. Als erfindungsgemäßer Zus tz, der in einer Menge von 3 Gewichtsprozent als Handelsprodukt mit einem Trockengehalt von 40 %, bezogen auf den Quell-

mit einem Trockengehalt von 40 %, bezogen auf den Quellton, verwendet wird, dienen: in Versuch 12: das Polymerisat von Beispiel 1;

- in Versuch 13: das Natriumsalz eines Acrylsäure-Meth25 acrylsäure/Methallylsulfonsäure-Copolymerisats mit einem
 mittleren Molekulargewicht von 3000, das nach bekannten
 Methoden durch radikalische Copolymerisation in Wasser/
 Isopropanol erhalten worden ist.
- Alle mit den verschiedenen Bentonitgelen vor und nach des Zusatzes von 200 g/Liter Zement CLK 45 erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt.

csuch 12 Acrylpoly- cisat, Trocken- nalt 40 % 3 % 29 29 12 12 von 200 g/Liter Zem	1		Versuch 13 Acrylco- polymerisat, Trocken- gehalt 40 %	* M		30	13	CLK 45	39		5,	5.
Tabel Tabel Versuc 0 0 14 14	10		oly-			29	12		39	39	39 65 2,5	39 65 2,5 0
Tabel versuce 33, 33, 14	15	. !			Bentoni			ach Zugabe von				
5	0	Tabelle	Versuch			5 .	14	n	43	43	195	43 195 10 1,5
	5											
	5			Erfindungsgemäßer Zusatz		Marsh-Viskosität,	Filtrat API,		Marsh-Viskositāt,	Marsh-Viskos Filtrat API, nach 30 min	Marsh-Viskositä Filtrat API, cm nach 30 min Kuchendicke, mm	Marsh-Viskosi Filtrat API, nach 30 min Kuchendicke, Ausschwitzen,

- Es zeigt sich, daß bei Verwendung eines Acrylcopolymerisats als erfindungsgemäßer Zusatz praktisch dieselben Effekte erzielt werden wie bei Verwendung eines Acrylpolymerisats, d.h. ein wesentlich verringertes Filtrat,
- 5 praktisch kein Schwitzwasser und eine verringerte Marsh-Viskosität.

Beispiel 4

- In den Versuchen 14 bis 21 ist gezeigt, daß der erfindungsgemäße Zusatz (Versuch 15) den dünnflüssigen Quellton/Zement-Massen niedrige und stabile Viskositäten, reduzierte Filtrate, verringerte Kuchen-Schichtdichen und wesentlich verbesserte Anwendungseigenschaften ver-
- 15 leihen als herkömmliche Zusätze, wie Calciumlignosulfit (Versuche 16 und 17), Ferrochromlignosulfonat (Versuche 18 und 19) oder sulfoniertes Polynaphthylmethan (Versuche 20 und 21). In allen Versuchen werden der Quellton und die Verfahrensweise von Beispiel 1 angewandt.
- Das Herstellungsverfahren für die Massen und cla Kontrollmethoden entsprechen denen von Beispiel 1. Schließlich
 ist auch der erfindungsgemäße Zusatz in Versuch 15 derselbe wie in Beispiel 1.
- Alle mit Bentonitgel sowie mit den Massen nach Zugabe von 200 g/Liter Zement CLK 45 erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

30

35

S 12 3 ...

			1		- 16	-					
1										!	
5		Ver- Ver- such such 20 21	Sulfoniertes Poly- naphthylmethan, Trockengehalt 40 %	10 20	31,5 31,5	44 38	105 78	6 3,5	0	8 9	
10		Ver- such 19	com- fonat- Trcken-	7		Zement CLK 45 40	110	5.	0	B	
		Ver- such	Ferrochrom- lignosulfon % pulver, Tro gehalt 95 %	3,5			.130	7,5	0	15	
15		Ver- such	1 B B .	20 . allein	31	00 g/L1 52	95	4,5	0	30	
	e IV	Ver- such 16	Calciumligno- sulfit, Trok- kengehalt 25	1	31,5	z von 2 43	130	7,5	0	16	
20	Tabelle IV	- Ver- such 15	Natrium- Calciumligno- polyacry- sulfit, Trok- lat, Trok-kengehalt 25 kengehalt 40 %	3 10 Bentonitgel	29	nach Zusatz von 200 g/Liter 37 43 52 42	65	2,5	0	10-12	
25		Vergleichs- versuch 14	kein Zusatz	0	33,5	43	195	10	1,5	4-5	
30		-		Konzentration des Handels- produkts, %	sitāt, s	sität, s	, cm³	mm .	a, n	zeit, h	
35			Zusatz	Konzentration produkts, %	Marsh-Viskosität,	Marsh-Viskosität,	Filtrat API, cm³ nach 30 min	Kuchendicke,	Ausschwitzen,	Erstarrungszeit, h	

Die Ergebnisse zeigen die wesentlich verbesserten Eigenschaften der Massen, denen der erfindungsgemäße Zusatz einverleibt worden ist, insbesondere hinsichtlich der Verringerung der Filtrate.

<u>Patentansprüche</u>

- Zusatz für dünnflüssige Quellton- oder Quellton/
 Zement-Massen zur Verringerung des Filtrats, Verringesung und Stabilisierung der Viskosität, Verzögerung
 der Erstarrung, Begrenzung des Ausschwitzens und der
 Sedimentation der festen Bestandteile, dad urch
 gekennzeich daßer ein alkalisches
 Polymerisat und/oder Copolymerisat von äthylenischen
 Säuren mit einem Molekulargewicht von 500 bis 20 000 ist.
 - 2. Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das alkalische Polymerisat und/oder Copolymerisat von äthylenischen Säuren ein Molekulargewicht von 1000 bis 6000 hat.
- Zusatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Polymerisation und/oder Copolymerisation von Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Maleinoder Methallylsulfonsäure oder deren Estern erhalten
 worden ist.
- Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das alkalische Polymerisat und/oder
 Copolymerisat als Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Lithiumsalz vorliegt oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen neutralisiert worden ist.
- 5. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat und/oder Copolymerisat durch radikalische Polymerisation und/oder Copolymerisation in wäßrig-alkoholischem Medium erhalten worden ist.

1

- 1 6. Zusatz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation und/oder Copolymerisation in Gegenwart eines Alkohols aus der Gruppe Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol und Butanol durchgeführt worden ist.
- Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er den Quelltonen allein oder den Quelltonen und Zementen in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent Trockenmasse, bezogen auf das Gewicht der Quelltone, einverleibt worden ist.
- 8. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
 gekennzeichnet, daß er dem Quellton in irgendeinem Fabrikationsstadium vor der Bildung der dünnflüssigen Masse einverleibt worden ist.
- 9. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, da arch gekennzeichnet, daß er dem Anmachwasser für das Quelltongel oder die dünnflüssigen Quellton/Zement-Massen zugesetzt worden ist.
- 25 10. Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er dem Quelltongel oder den vorher hergestellten dünnflüssigen Quellton/Zement-Massen einverleibt worden ist.
- 11. Dünnflüssige Quellton- und Quellton/Zement-Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 600, vorzugsweise 25 bis 400 kg/m³ Quelltone und 40 bis 2000, vorzugsweise 80 bis 400 kg/m³ Zemente enthalten.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

	EINSCHLÄG	GIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments maßgeblichen Teile	mit Angabe, soweit erforderlich, der	betrifft Anspruch	THE POINT WILL OLD
х		912 (HOECHST A.G.) g und einziger An-	1-5,7- 11	C 04 B 33/18
	•			
Х	BRITISH CERAMIC BRITISH CERAMIC	JOURNAL OF THE SOCIETY; INCORP. ABSTRACTS, Band ber 1975, Seite	1-5	·
	E. ALSTON: "Disp	e deflocculation		
	* Seite 279, A			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CI. ³)
				C 04 B 33/13 33/18
Х	* Ansprüche 1	965 (HUBER CORP.) ,2f *	1-5	13/21 13/22 13/24 13/28 15/18
	US - A - 3 917 5	771 (MARIO J. BA-	1-11	15/10
	* Spalte 2, Ze	eilen 32-45 *		
				٠
A	XL, Nr. 3, März Absätze 3/4	Influence of bento- and strength of	1-11	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführte
/	Der vorliegende Recherchen	cht wurde für alle Patentansprüche erstel	11	Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmende
lecherchen		cht wurde für alle Patentansprüche erstel	it. Prüfer	Dokument
	Den Haag	20-10-1981	1	STANGE